Aus dem Hygienischen Institut der Philipps-Universität Marburg (Direktor: Professor Dr. W. Pfannenstiel)

Untersuchungen über die bakteriologische und chemische Beschaffenheit verschiedener Heilschlamm-Sorten

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde der Hohen Medizinischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg-Lahn

vorgelegt von

Werner Judt
Zahnarzt aus Siegen (Westf.)

Marburg-Lahn 1935
Buchdruckerei Hermann Bauer in Marburg

Angenommen von der Medizinischen Fakultät Marburg
am 24. Juni 1935.

Referent: Professor Dr. Pfannenstiel.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät

Mineralschlamm, ein von pflanzlichen Bestandteilen fast freies Erderzeugnis, bildet sich dadurch, daß Quellen auf ihrem Wege zur Erdoberfläche vulkanische oder tonreiche Gesteine zersetzen und diese an ihrer Austrittsstelle als feinen Schlamm ablagern.

So ist z. B. der Eifel-Fango ein Produkt früherer vulkanischer Tätigkeit und heißer Quellen. Er lagert an verschiedenen Stellen des vulkanischen Gebietes der Eifel als eingetrocknete Schicht nahe an der Oberfläche. Vor dem Versand wird er bei einer Temperatur von 200° sterilisiert und als trockenes, feines Pulver gelagert. Das Hauptgewinnungsgebiet liegt in der Nähe von Bad Neuenahr.

Der Fango di Battaglia stammt aus den seit den Römerzeiten wohl bekannten vulkanischen Seen von Battaglia bei Padua. In ununterbrochener Tätigkeit strömt dort das heiße, schlammhaltige Wasser aus dem Erdinnern empor und lagert den Schlamm auf dem Grunde der Seen ab. Nur am Gewinnungsort selbst wendet man ihn in der ursprünglichen Form an. Bevor er in den Handel kommt, wird er getrocknet und fein gemahlen.

Der Pistyan-Schlamm findet sich unter dem Waagfluß bei Pistyan am Fuße der Karpathen. Er enthält das angeschwemmte Material von Quellauswürfen. In Pistyan selbst wird der Schlamm in der Ursprungsform verwandt. In den handelsüblichen Kompressen ist er als trockenes Pulver enthalten. Zur Verwendung in auswärtigen „Pistyan-Schlammanstalten“ und bei Heimkuren wird er nur ausgepreßt und ist zu diesem Zwecke in Stangenform, in Oelpapier eingeschlagen, erhältlich. Man will hierdurch eine Veränderung des Originalzustandes vermeiden.

Alle drei Schlammarten werden im Prinzip in derselben Form therapeutisch angewandt. Unter fleißigem Umrühren

wird ihnen solange Wasser zugesetzt, bis sie eine steife, breiige Konsistenz erreicht haben. Dem Eifel-Fango und Fango di Battaglia setzt man das Wasser heiß zu und läßt dann bis zur gewünschten Temperatur abkühlen. Beim Pistyan-Schlamm wird kaltes Leitungswasser zugefügt, und der Brei in einem Dampfbad bis zur gewünschten Temperatur erwärmt. Dieses andersartige Verfahren wird empfohlen, um die als nützlich angesehene Bakterienflora des Pistyan-Schlammes nicht durch zu starkes Erhitzen Schädigungen oder gar der Vernichtung auszusetzen.

Man trägt den Schlamm an der zu behandelnden Körperstelle zwei bis drei cm dick auf und zwar mit einer Temperatur, die der Patient eben noch ertragen kann, ohne Schaden zu leiden. Dann wird der Schlamm mit einem Gummilaken abgedeckt, und das Ganze mit Hilfe von Leinwand und Wolldecken dicht eingehüllt, um die Temperatur möglichst konstant zu halten. Die Dauer der Applikation schwankt zwischen $^1/_2$ und 1 Stunde. Der Pistyan-Schlamm soll angeblich sich stets wieder „regenerieren", sodaß seine Wiederverwendung (wenigstens beim gleichen Patienten) von der ihn vertreibenden Gesellschaft empfohlen und als gefahrlos bezeichnet wird.

Vom hygienischen Standpunkt aus erhebt sich die Frage, ob und inwieweit gegen eine Heilschlamm-Applikation gesundheitliche Bedenken zu erheben sind. Welche Keimflora enthalten die verschiedenen Schlammsorten? Befinden sich unter den gefundenen Keimen Krankheitserreger? Werden diese durch die Vorbehandlung des Schlammes vor der Auftragung auf die menschliche Haut sicher vernichtet? Welche chemischen Veränderungen macht der Schlamm durch die Aufbereitung durch?

In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, einen Teil dieser Fragen zu beantworten. Wie aus der Verschiedenheit der Aufbereitungsart der Schlammsorten hervorgeht, herrscht über die Hygiene der Schlamm-Applikation noch keineswegs völlige

Klarheit. Menge und Art der Keimflora in den verschiedenen Schlammsorten ist für deren gesundheitliche Beschaffenheit von größter Bedeutung. Ich habe daher zunächst bakteriologische Untersuchungen angestellt.

A) Bakteriologische Untersuchungen.

Die verschiedene Vorbehandlung der drei Schlammsorten läßt verschiedene Ergebnisse der bakteriologischen Untersuchung erwarten. Der Eifel-Fango wird vor dem Versand längere Zeit auf 200° erhitzt. Bei dieser Temperatur gehen sämtliche Bakterien zu Grunde.

Beim Fango di Battaglia war von vornherein ein reicher bakteriologischer Befund vorauszusehen. Der Fango di Battaglia wird nach der Gewinnung nur getrocknet und als trockenes Pulver in den Handel gebracht. Von irgend einer Reinigung oder gar Sterilisierung geben die Vertreiber nichts an. So ist es zu verstehen, daß ich in den 2 Paketen, denen ich meine Proben entnahm, Papier und Holzfasern fand.

Die Pistyan-Gesellschaft legt großen Wert darauf, daß der Pistyan-Schlamm möglichst in seiner ursprünglichen Form verwandt wird. Man ist darauf bedacht, die Bakterienflora zu erhalten, da eine Trocknung, Reinigung oder Sterilisierung die Schwefelbakterien, die den biologischen Schwefel-Kreislauf bedingen sollen, vernichtet, oder zumindest in ihrer Entwicklung geschädigt werden könnten. Korinek, der den Pistyan-Schlamm für die Pistyan-Gesellschaft untersuchte, fand ein Bakterium cyanicola, das nach seinen Angaben durch die Produktion einer schleimigen Substanz für die Plastizität des Schlammes von großer Wichtigkeit sei. Auch diese Bakterienart würde eine Vorbehandlung (Trocknung, Reinigung, Sterilisierung) nicht überdauern. Aus den angegebenen Gründen wird — wie gesagt — der Pistyan-Schlamm nur ausgepreßt und in Stangenform, in Oelpapier eingeschlagen, versandt.

Um festzustellen, wieviel Keime in den verschiedenen Schlammsorten enthalten sind, nahm ich zunächst Keimzählungen vor.

Zu diesem Zwecke wurde 0,1 g des zu untersuchenden Materials genauestens abgewogen, die abgewogene Menge mit einem Liter aqua destillata, das vorher zweimal im Dampftopf sterilisiert worden war, in einem Erlenmeyerkolben zusammengebracht und solange geschüttelt, bis eine möglichst feine Verteilung des Schlammes erreicht war. Noch während des Umschüttelns entnahm ich mit einer geeichten Pipette 1 ccm der entstandenen Suspension. Dieser 1 ccm wurde in einer Petrischale mit gewöhnlichem, flüssigem Agar von ungefähr 45° gut vermischt, und die so entstandene Keimplatte anschließend ungefähr 24 Stunden bei einer Temperatur von 37° bebrütet. Das verwandte Aqua destillata prüfte ich jedesmal gleichzeitig auf seine Sterilität. Von jeder Schlammart wurden 4 Keimzählungen zu je 4 Platten ausgeführt. Daß die 4 Zählungen einer Schlammart nicht immer das gleiche Ergebnis aufwiesen, liegt an der Uneinheitlichkeit des zu untersuchenden Materials. Am unterschiedlichsten waren die Ergebnisse beim Pistyan-Schlamm. Daß diese Art der Keimzählung Fehler aufweisen mag, ist nicht von der Hand zu weisen. Aber die Fehlerquellen sind schließlich bei allen 3 Schlammarten die gleichen.

Ergebnis der Keimzählung beim Eifel-Fango.

	I. Zählung	II. Zählung	III. Zählung	IV. Zählung
1. Platte	0	0	0	0
2. „	0	0	0	0
3. „	0	0	0	0
4. „	0	0	1	0

Ergebnis der Keimzählung beim Fango di Battaglia.

	I. Zählung	II. Zählung	III. Zählung	IV. Zählung
1. Platte	5	6	5	5
2. „	4	7	4	7
3. „	4	7	6	6
4. „	6	4	5	4

Ergebnis der Keimzählung beim Pistyan-Schlamm.

	I. Zählung	II. Zählung	III. Zählung	IV. Zählung
1. Platte	21	35	18	13
2. „	14	20	20	21
3. „	15	23	10	27
4. „	18	12	16	15

Die erste Tabelle zeigt uns, daß Eifel-Fango praktisch keimfrei ist. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da der Eifel-Fango durch Erhitzen auf 200° sterilisiert wird.

Beim Fango di Battaglia fand sich eine recht beträchtliche Keimzahl (ca. 53 000 Keime in 1 g). Ueberlegt man sich, daß Fango di Battaglia nach der Gewinnung nur einem Trocknungsprozeß unterzogen wird, so ist das Ergebnis weiter nicht verwunderlich.

Am höchsten ist die Keimzahl beim Pistyan-Schlamm. Sie beträgt das 3—4fache der Keimzahl des Fango di Battaglia (ca. 180 000 Keime in 1 g), ein Ergebnis, das auf die Art der Gewinnung, die Vorbereitung vor dem Versand und das Bestreben, die Ursprungsform so gut wie möglich zu erhalten, zurückzuführen ist.

Die Feststellung der Keimzahl nach der therapeutischen Anwendung wurde aus folgenden Gründen nicht vorgenommen. Der Eifel-Fango und Fango di Battaglia werden stets nur einmal gebraucht und dann weggeworfen. Der Pistyan-Schlamm wird vor jedem weiteren Gebrauch durch Erhitzen auf eine Temperatur von 98° sterilisiert.

Um ein Bild von der qualitativen Zusammensetzung der aeroben und anaeroben Bakterienflora der verschiedenen Schlammsorten zu erhalten, wurden gewöhnliche Bouillon, Tarozzi-, Traubenzucker-Bouillon, Endoplatten und Kochblutplatten mit je 1—2 Platinösen des zu untersuchenden Schlammes beimpft, und aus den Rohkulturen durch Isolierung Reinkulturen gezüchtet. Die besten Ergebnisse erzielte ich dabei auf Kochblutplatten. Von den Reinkulturen wurden zunächst mikroskopische Präparate hergestellt und nach Gram gefärbt. Der größte Teil der unter dem Mikroskop betrachteten Bakterien erwies sich als gramfeste Kokken und Stäbchen. Im Fango di Battaglia und Pistyan-Schlamm fanden sich bei weitem am meisten Heubazillen. Aber auch Staphylokokken und Streptokokken waren zahlreich anzutreffen. Aus dem

Pistyan-Schlamm wurde u. a. auch Bazillus Proteus vulgare, der gemeine Fäulniserreger, herausgezüchtet. Beim Eifel-Fango verzeichnete ich wieder ein vollkommen negatives Ergebnis, das auf die Sterilisierung bei einer Temperatur von 200° zurückzuführen ist. Fango di Battaglia und Pistyan-Schlamm enthielten Gasbildner in großer Menge. Beim Eifel-Fango erfolgte nach 48stündiger und noch längerer Bebrütung nicht die geringste Gasbildung.

Aus Tarozzi-Bouillon ließen sich im Anaerostaten Anaerobierkulturen auf Kochblutplatten züchten. Allerdings gediehen diese Anaerobier ebenfalls im gewöhnlichen Brutschrank, wenn auch nicht in solch reichem Maße. Es handelt sich also um fakultative Anaerobier.

Da die Pistyan-Gesellschaft größten Wert auf den Gehalt ihres Schlammes an Schwefelbakterien legt, versuchte ich bei der bakteriologischen Untersuchung auch diese Bakterien im Pistyan-Schlamm und vergleichsweise auch im Eifel-Fango und im Fango di Battaglia festzustellen.

Bevor ich aber die Ergebnisse meiner Untersuchungen beschreibe, möchte ich, da in ärztlichen Kreisen über die Biologie der Schwefelbakterien wenig bekannt sein dürfte, kurz berichten, was man über diese Keime weiß. Ich halte mich hierbei an die Angaben Werner Bavendamms, der die echten Schwefelbakterien einteilt in:

a) Organismen, die hauptsächlich sauerstoffarme Verbindungen des Schwefels oxydieren, Schwefel aber nicht im Zellinnern ablagern:
   1) Thiosulfat- oder Thionsäurebakterien,
   2) Denitrifizierende Schwefelbakterien.

b) Organismen, die Schwefelwasserstoff zu Schwefel oxydieren, den sie im Zellinnern ablagern:
   3) Farblose Schwefelbakterien,
   4) Rote Schwefelbakterien.

Die Schwefelbakterien gehören zu den wenigen Keimarten, die in der Natur in solchen Mengen auftreten können, daß man ihr Wachstum mit bloßem Auge zu sehen vermag.

Es bilden dann die farblosen Schwefelbakterien weiße Schleier und Zotten, während die roten Schwefelbakterien

rote Flecken und Wolken hervorrufen. Man findet gelegentlich, wenn auch nur selten, durch Massen dieser Keime rotgefärbte oder von weißen Schleiern überzogene Seen, Teiche und Tümpel.

Die Vorbedingung für die Entwicklung der Schwefelbakterien ist der Schwefelwasserstoff. Ohne Schwefelwasserstoff können diese Bakterien nicht leben. Lieferanten für den Schwefelwasserstoff sind die sulfatreduzierenden Bakterien, die sich deshalb auch immer mit den echten Schwefelbakterien zusammen vorfinden. Weitere wichtige Faktoren für die Entwicklung der Schwefelbakterien sind das Licht, die Bewegung des Wassers über dem Schlamm und der Sauerstoff. Die roten Schwefelbakterien gebrauchen Licht zum Leben, während die farblosen ohne Licht auskommen können. Thiotrix, eine Art der farblosen Schwefelbakterien, gedeiht besonders gut in fließendem Wasser, während Beggiatoa, eine andere farblose Schwefelbakterienart, mehr ruhige Stellen im Wasser bevorzugt.

Auch die roten Formen bevorzugen mehr ruhiges Wasser. Die farblosen Schwefelbakterien vermögen ohne Sauerstoff nicht zu leben. Die roten Formen lieben mehr sauerstoffarmes Wasser. Bei zu sauerstoffreichem Wasser gehen sie zu Grunde. Die Temperatur ist weniger bedeutungsvoll. Die Schwefelbakterien gedeihen ausgezeichnet in heißen Quellen. Da man sie auch aus gefrorenem Schlamm herauszüchten kann, so können sie sich also leicht extremen Temperaturen anpassen.

Die ergiebigsten Fundorte für echte Schwefelbakterien sind die Schwefelquellen. Sie weisen ständig den unentbehrlichen Schwefelwasserstoff auf. Außerdem sind als Fundorte zu nennen: Tümpel, Seen, Teiche, Meeresbuchten, Abwässergräben, Abwässerbassins, Kläranlagen usw.

Untersuchung auf Schwefelbakterien.

Da Schwefelbakterien nur bei Vorhandensein von Schwefelwasserstoff gedeihen, der durch sulfatreduzierende Bakterien erzeugt wird, hat der Untersuchung auf Schwefelbakterien eine Untersuchung auf sulfatreduzierende Bakterien voranzugehen. Fällt der Befund negativ aus, so kann auch auf das Fehlen von Schwefelbakterien gerechnet werden. Zur Züchtung sulfratreduzierender Schwefelbakterien verwandte ich zwei verschiedene Nährlösungen.

Lösung I ist von v. Delden angegeben und setzt sich folgendermaßen zusammen:

Leitungswasser	100 ccm
Saures phosphorsaures Kalium	0,05 g
Natriumlactat	0,5 g
Asparagin	0,1 g
Calciumsulfat	0,1 g
Eisensulfat	Spuren.

Emmerich, Graf zu Leiningen, Loew benutzen zur Untersuchung Lösung II folgender Zusammensetzung:

Aethylalkohol	2%
Essigsaures Natron	0,5%
Ammonsulfat	0,1%
Dikaliumphosphat	0,2%
Magnesiumsulfat	0,02%

2 g Schlamm wurden mit etwa 0,2 g Gips, nachdem dieser mit sterilisiertem Wasser in strömendem Dampf erhitzt und als dicker Brei steril aufbewahrt worden war, gemischt und mit 3—5 ccm der Nährlösung in einem Reagenzröhrchen, das später mit einem Wattepfropfen verschlossen wurde, versetzt. Der Schwefelwasserstoff wurde mittels Bleiacetatpapier nachgewiesen. Die Bebrütung erfolgte bei 32—34° während einiger Tage.

Ergebnis der Untersuchung auf sulfatreduzierende Bakterien.

Das Bleiacetatpapier wurde allein bei der mit Pistyan-Schlamm versetzten Nährlösung sowohl vor der Applikation als nach der Applikation des Schlammes braun gefärbt. Der Schwefelwasserstoff war schon durch seinen Geruch nachweisbar. Bei Eifel-Fango und Fango di Battaglia trat nicht die geringste Verfärbung des Bleiacetatpapieres noch auch Schwefelwasserstoff-Geruch auf.

Dieses Ergebnis war zu erwarten. Im Eifel-Fango werden durch Erhitzen auf 200° sämtliche Lebewesen vernichtet. Der Fango di Battaglia wird nach seiner Gewinnung aus den Seen getrocknet. In dem trocknen Pulver sind aber für die sulfatreduzierenden Bakterien keine günstigen Lebensbedingungen vorhanden. Nur der aus einer Schwefelquelle stam-

mende Pistyan-Schlamm kommt in seinem Urzustand, zwar leicht ausgepreßt, aber doch in einem schlammähnlichen und damit für die Schwefelwasserstoffbildner günstigen Zustande, in den Handel.

Es kam mir jetzt darauf an, Schwefelbakterien, farblose oder rote, nachzuweisen. Eifel-Fango und Fango di Battaglia wurden daraufhin nicht untersucht, da ja bei ihnen keine Schwefelwasserstoffentwicklung festgestellt werden konnte, und damit auch ein Gedeihen der Schwefelbakterien ausgeschlossen ist. Also wurde der Nachweis nur beim Pistyan-Schlamm versucht.

Zu diesem Zwecke wurden Nährlösungen für Rohkulturen hergestellt. Die Nährlösungen müssen vor allen Dingen die Eigenschaft haben, dauernd Schwefelwasserstoff zu liefern. Winogradsky setzte daher den Kulturen Gips zu. Bavendamm begnügte sich nicht mit der Zugabe von Gips. Da von Gips nur 2 g, von Magnesiumsulfat (Bittersalz) aber 769 g im Liter gelöst werden, machte er eine Probe mit dem letzteren Salz. Diese Versuche zeitigten ein überraschendes Ergebnis. Die Kulturen mit Magnesiumsulfat zeigten eine schnellere und stärkere Entwicklung von Schwefelbakterien als die mit Gips. Die Bleiacetatpapierprobe bestätigte, daß in den Kulturen mit Magnesiumsulfat viel mehr Schwefelwasserstoff entwickelt wurde. Beijerink hatte bereits früher nachgewiesen, daß Microspira desulfuricans nicht nur aus Gips, sondern auch aus Magnesiumsulfat, Natriumsulfat und anderen Sulfatsalzen Schwefelwasserstoff entwickelt. Bavendamm stellte jedoch fest, daß das Magnesiumsulfat schneller verarbeitet wurde, als der Gips. Er fügte deshalb beide Salze hinzu, Magnesiumsulfat, um schnell eine Schwefelwasserstoffentwicklung hervorzurufen und Gips als Reserve, um eine längere Dauer der Kultur zu erreichen. Für eine gute Säurebindung, die für eine üppige Entwicklung der Rohkulturen von Bedeutung ist, wurde durch Zusatz von Calcium praecipitatum gesorgt. Die von Bavendamm angegebene und auch von mir benutzte Nährlösung hat demgemäß folgende Zusammensetzung:

Leitungswasser	1 ltr.
Gips	ca. 5 g
Calcium praecipitatum	ca. 5 g
Magnesiumsulfat	ca. 5 g
Schlamm	ca. 1/3 der gesamten Nährlösung.

Nach Bavendamm wird der Gips am besten auf den Boden des für die Kultur zu benutzenden Gefäßes gestreut, während das Magnesiumsulfat zweckmäßig mit dem Schlamm vermischt wird.

Um farblose Schwefelbakterien zu erhalten, setzte ich die Kulturen in Schalen mit flacher Wasserschicht (Petrischalen) an, um ihnen den zur guten Entwicklung nötigen Sauerstoff zu geben. Die roten Formen, die keinen großen Anspruch auf Sauerstoff machen, versuchte ich in Gefäßen mit hoher Wasserschicht (Erlenmeyerkolben) zu züchten. Um den roten Formen eine Entwicklungsmöglichkeit zu geben, stellte ich sie an ein Fenster; denn ohne Licht können sie nicht leben. Die Kulturen zur Züchtung der farblosen Schwefelbakterien, die sich bei Lichtabschluß besser entwickeln, wurden ins Dunkel gestellt. Um ein zu starkes Entweichen des Schwefelwasserstoffes zu verhindern, wurden die Petrischalen und Erlenmeyerkolben mit Glasplatten abgedeckt.

Die so angesetzten Kulturen habe ich 6 Wochen lang ständig beobachtet und kontrolliert. Es zeigte sich nicht die geringste Andeutung einer Bildung von weißen Schleiern und weißen Zotten, oder einer Rotfärbung in Gestalt von roten Flecken und Wolken.

Infolge dieses negativen Befundes wurde die Züchtung von Reinkulturen garnicht versucht.

Die Pistyan-Gesellschaft legt immer wieder den größten Wert auf die Feststellung, daß ihr Schlamm Schwefelbakterien enthalte. Das mag am Orte der Entstehung, in den Quellen, wo alle günstigen Lebensbedingungen vorhanden sind, wohl der Fall sein. Da sich aus dem untersuchten Schlamm keine Rohkulturen von Schwefelbakterien züchten ließen, ist anzunehmen, daß diese, falls sie überhaupt im Pistyan-Schlamm enthalten waren, bereits abgestorben sind.

Der untersuchte Schlamm wurde unmittelbar aus Pistyan, frisch den Quellen entnommen, an das Hygienische Institut

in Marburg gesandt. Er befand sich in einem ungefähr 1 Liter fassenden Gefäß, das mit Oelpapier dicht verschlossen war. Die ersten Versuche wurden ungefähr 4 Wochen, die letzten ungefähr 6 Wochen nach Erhalt des Schlammes unternommen. In den Pistyan-Schlamm-Heilanstalten wird der Schlamm wahrscheinlich wesentlich länger gelagert. Es ist durchaus denkbar, daß nach Ablauf einer gewissen Lagerzeit die roten Schwefelbakterien infolge ungenügenden Lichtzutritts vernichtet oder zumindest in ihrer Entwicklung gehemmt sind. Bei den farblosen Schwefelbakterien kann sich durch zu geringen Sauerstoffzutritt derselbe Vorgang abgespielt haben.

Es erscheint sehr fraglich, ob ein etwa durch Schwefelbakterien verursachter biologischer Schweifelkreislauf den Pistyan-Schlamm wirklich für die Therapie geeigneter macht, da nach Bavendamm die Schwefelbakterien „durch die Fähigkeit, den Schwefelwasserstoff zu oxydieren, in den Schwefelquellen, abgesehen von einer mechanischen Verstopfung der Zuleitungsröhren, den Gehalt an Schwefelwasserstoff verringern und die Heilkraft eines schwefelwasserstoffhaltigen Schlammes herabsetzen können". Jedenfalls mißt die Pistyan-Gesellschaft dem Schwefelgehalt ihres Erzeugnisses den größten Wert für dessen therapeutische Wirksamkeit bei. Zur Ergänzung der bakteriologischen Untersuchungen habe ich deshalb auch die Menge des Schwefels und dessen Umsetzungen nach der Applikation in den verschiedenen Schlammsorten einem eingehenden Studium unterzogen.

B) Chemische Untersuchung.

Angewandte Methodik der Schwefelbestimmung im Fango.

1. Bestimmung des Gesamtschwefels.

In dem mit Ferrum reductum trocken vermischten Schlammpulver wird durch Erhitzen zur Rotglut der in beliebiger Form vorliegende Schwefel zu Schwefeleisen reduziert, dieses mit Salzsäure umgesetzt und der entwickelte Schwefelwasserstoff in Natronlauge aufgefangen. Die quantitative Bestimmung des gewonnenen Schwefelnatriums erfolgt jodometrisch.

2. Bestimmung des Sulfidschwefels.

Die Bestimmung des Sulfidschwefels erfolgt genau in der vorstehend angegebenen Weise, nur daß selbstverständlich keine Reduktion mit Ferrum reductum stattfindet, sondern die Ausgangssubstanz unmittelbar mit Salzsäure versetzt wird.

3. Bestimmung des Sulfatschwefels.

Zur Bestimmung des Sulfatschwefels werden je 5 g Substanz ebenfalls mit Salzsäure (1:1) angesäuert und bis zum Aufhören der Gasentwicklung und des Schwefelwasserstoffgeruches gekocht. Nach Zusatz von etwas destilliertem Wasser und Filtration wird der Filtrierrückstand zunächst mit verdünnter heißer Salzsäure, dann mit heißem Wasser bis zur Salzsäurefreiheit nachgewaschen, das Filtrat zum Sieden erhitzt und in der üblichen Weise mit siedender Bariumchloridlösung die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Aus dem getrockneten und genau abgewogenen Bariumsulfat ist der Sulfatschwefel zu berechnen.

4. Bestimmung des organisch gebundenen und des elementaren Schwefels.

Die Summe des organisch gebundenen und des elementaren Schwefels ergibt sich aus der Differenz von Gesamtschwefel minus Sulfidschwefel und Sulfatschwefel.

Bemerkungen:

Da der Fango, vor allen Dingen der Battaglia- und Pistyan-Schlamm, durchaus nicht in allen Teilen gleichmäßig beschaffen ist, so wurden größere Proben verwandt. Falls sich im Fango Schwefelwasserstoffbildung durch Bleiacetatpapier nachweisen ließ, mußte er vor dem Trocknen mit Calciumhydrat alkalisch gemacht werden.

Mit Hilfe der angegebenen Untersuchungsmethoden fand ich folgende Resultate:

Analysenergebnis.

Vor der Applikation.

	Eifel-Fango	Fango di Battaglia	Pistyan-Schlamm
Gesamtschwefel	0,36%	2,08%	2,92%
Sulfidschwefel	Spuren	—	Spuren
Sulfatschwefel	0,07%	0,19%	0,07%
organisch gebundener und elementarer Schwefel	0,29%	1,89%	2,85%

Nach der Applikation.

	Eifel-Fango	Fango di Battaglia	Pistyan-Schlamm
Gesamtschwefel	Unverändert	Unverändert	2,92%
Sulfidschwefel	„	„	Spuren
Sulfatschwefel	„	„	0,066%
Organisch gebundener und elementarer Schwefel	„	„	2,854%

Betrachtet man die erste Tabelle, so ist festzustellen, daß Pistyan-Schlamm den größten Prozentsatz an Gesamtschwefel aufweist. An 2. Stelle folgt Fango di Battaglia und an 3. Stelle der Eifel-Fango. Pistyan-Schlamm weist demnach ungefähr das achtfache und Fango di Battaglia ungefähr das sechsfache an Gesamtschwefelgehalt auf als der Eifel-Fango. Beim Sulfidschwefel ist die Reihenfolge eine wesentlich andere. Eifel-Fango und Pistyan-Schlamm sind sich gleichwertig, d. h. sie weisen beide Spuren auf, während im Fango di Battaglia überhaupt kein Sulfidschwefel nachzuweisen ist. Den meisten Sulfatschwefel enthält Fango di Battaglia, weit weniger Eifel-Fango und Pistyan-Schlamm. Beim organisch gebundenen und elementaren Schwefel ist die Reihenfolge wie beim Gesamtschwefel, also Pistyan-Schlamm, Fango di Battaglia, Eifel-Fango. Weiterhin ist hieraus zu ersehen, daß bei allen drei Schlammarten die Gruppe „organisch gebundener und elementarer Schwefel“ den größten Anteil am Gesamtschwefel hat.

Nach der Applikation waren beim Eifel-Fango und Fango di Battaglia die Schwefelbindungsformen dieselben geblieben. Im Pistyan-Schlamm dagegen haben sich gewisse Aenderungen vollzogen. Der Gesamtschwefel- und Sulfidschwefelgehalt erwiesen sich zwar als die gleichen, dagegen hatte der Sulfatschwefel auf Kosten des organisch gebundenen und elementaren Schwefels 0,004% eingebüßt.

Diese Umsetzungen des Schwefels im Pistyan-Schlamm sind derart geringfügig, daß ihnen keine wesentliche therapeutische Bedeutung zukommen dürfte.

Zusammenfassend ist zu sagen:

Der bakteriologisch reinste Mineralschlamm ist ohne Zweifel der deutsche Eifel-Fango. Seine stets nur einmalige Verwendung gewährleistet, daß dessen Verunreinigung und damit die Möglichkeit einer Krankheitsübertragung vollkommen auszuschließen sind. Die Tatsache, daß bei früheren im Marburger Hygienischen Institut vorgenommenen bisher unveröffentlichten Untersuchungen unter den zahlreichen im Fango di Battaglia enthaltenen Keimen Pararauschbrandbazillen nachgewiesen werden konnten, läßt die Verwendung dieses italienischen Erzeugnisses für Heilpackungen als bedenklich erscheinen. Abgesehen von der Möglichkeit, daß der Schwefelgehalt des Pistyan-Schlammes therapeutische Vorteile bieten könnte, steht die hygienische Beschaffenheit dieser keimreichsten tschechoslowakischen Schlammart weit hinter derjenigen des Eifel-Fangos zurück, enthält doch der Pistyan-Schlamm nicht nur sehr zahlreiche Bakterien, unter denen Schwefelbakterien vermißt wurden, sondern auch Fäulniskeime. Eine mehrmalige Verwendung dieses Erzeugnisses, welches bei wiederholten Packungen verderblichen Charakter annehmen kann, ist vom ästhetischen und gesundheitlichen Standpunkte abzulehnen.

Für die Ueberlassung des Themas bin ich Herrn Professor Dr. Pfannenstiel zu besonderem Dank verpflichtet. Er stand mir während des praktischen Teiles der Arbeit mit Rat und Tat zur Seite. Auch sonst gab er mir zahlreiche Anregungen.

Ebenfalls danke ich Herrn Dr. Voigt, damals Nahrungsmittelchemiker am Hygienischen Institut der Universität Marburg, für die freundliche Hilfe beim chemischen Teil meiner Arbeit.

Schriftennachweis:

Bavendamm, W.: Die farblosen und roten Schwefelbakterien des Süß- und Salzwassers. Grundlinien zu einer Monographie. R. Kolkwitz: Pflanzenforschung Heft 2. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1924.

Beijerienck, M. W.: Ueber Spirillum desulfuricans als Ursache von Sulfatreduktion. Zbl. f. Bakt. II. Abt. 1895, Bd. I, S. 58.

Delden, von: Beitrag zur Kenntnis der Sulfatreduktion durch Bakterien. Zbl. f. Bakt. II. Abt., 1904. Bd. 11, S. 83.

Emmerich, R., zu Leiningen, W., Loew, O.: Ueber Bodensäuberung. Zbl. f. Bakt. II. Abt., 1912. Bd. 31, S. 468.

Kolkwitz, R.: Pflanzenphysiologie. 2. Aufl. Verlag von Gustav Fischer, Jena 1922. S. 5, 111, 135—137.

Lampert, H.: Heilquellen und Heilklima. Grundriß der allgemeinen Kurortlehre für die ärztliche Praxis. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1934.

Schwarz, L.: Methoden zum Nachweis von Bodenorganismen. Kolle, Kraus, Uhlenhuth: Handbuch der pathogenen Mikroorganismen. Bd. X, 1930. S. 436—443, 453 bis 455.

Winogradsky, S.: Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Bakterien. Heft 1: Zur Morphologie und Physiologie der Schwefelbakterien. Verlag von Arthur Felix, Leipzig 1888.

— — Ueber Schwefelbakterien. Botan. Ztg. 1887. Jahrg. 45, Nr. 31—37.

Lebenslauf.

Ich wurde am 14. Januar 1911 in Siegen (Westf.) als Sohn des Kaufmanns Heinrich Judt und seiner Ehefrau Luise geb. Feige geboren. Ich bin evangelischer Religion und arischer Abstammung. Vom 6. bis 10. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule in Siegen, von 1921 bis 1930 das dortige Reformrealgymnasium. Ostern 1930 legte ich die Reifeprüfung ab. Nach $^1/_2$jähriger praktischer Tätigkeit im Bauhandwerk bezog ich im Herbst 1930 die Universität Marburg, um mich dem Studium der Zahnheilkunde zu widmen. Nach 7 semestrigem Studium bestand ich im Sommer 1934 das zahnärztliche Staatsexamen. Von August 1934 bis März 1935 war ich als zahnärztlicher Assistent in Wetter, Hess.-Nassau, tätig. Im April 1935 habe ich mich in Ehringshausen, Kreis Wetzlar, als Zahnarzt niedergelassen.

Meine akademischen Lehrer in Marburg waren:
Baur, Boeminghaus, Dittler, Eimer, Fliege, Grüneisen, Kunzendorf, Loebell, Meerwein, Nauck, Pfannenstiel, v. Reckow, Rix, Schubert, Seidel, Thiel, Versé, Wiedhopf.